



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 201 031
A2

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 86105902.0

⑮ Int. Cl.: C 07 C 69/653, C 07 C 125/065,
A 61 K 6/08

⑭ Anmeldetag: 29.04.86

⑯ Priorität: 07.05.85 DE 3516256

⑰ Anmelder: BAYER AG, Konzernverwaltung RP
Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)

⑲ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 12.11.86
Patentblatt 86/46

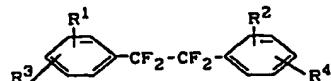
⑳ Erfinder: Reiners, Jürgen, Dr., Carl-Rumpff-Strasse 57,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)
Erfinder: Winkel, Jens, Dr., Hahnenweg 6,
D-5000 Koeln 80 (DE)
Erfinder: Klauke, Erich, Dr., Eichendorffweg 8,
D-5068 Odenthal (DE)
Erfinder: Süling, Carthans, Dr.,
Carl-Leverkus-Strasse 10, D-5068 Odenthal (DE)
Erfinder: Podszun, Wolfgang, Dr., Wolfskau 4,
D-5000 Koeln 80 (DE)

㉑ Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT LI NL

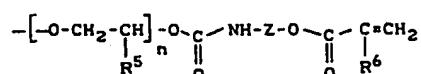
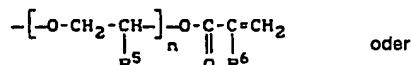
㉒ (Meth)-Acrylsäureester und Ihre Verwendung.

㉓ Die neuen (Meth)-Acrylsäureester der Formel

bis 4 bedeutet, können in Dentalmaterialien verwendet werden:



In der R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C₁- bis C₄-Alkylrest bedeuten und R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für die Gruppe



A2

0 201 031

stehen wobei R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind, und Wasserstoff oder Methyl bedeuten, Z eine geradkettige oder verzweigte C₂- bis C₈-Alkylkette bedeutet und n Werte von 1

5 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung Mn/AB

10

(Meth)-Acrylsäureester und ihre Verwendung

15 Die Erfindung betrifft neue fluorhaltige Acrylsäure- und
Methacrylsäureester, im folgenden (Meth)-Acrylsäureester
genannt, und ihre Herstellung. Die neuen Verbindungen kön-
nen als Monomere für die Anwendung im Dentalbereich einge-
setzt werden.

20

Fluorhaltige Phenylcarbinol-acrylate wie 1,1,1,3,3,3-Hexa-
fluor-2-Phenyl-2-acryloxy-propan sind aus Org. Coat.

Plast. Chem. 42, 204-207, (1980) bekannt. Ähnlich aufge-
baute (Meth)acrylsäureester, wie 1,3-Bis-(2-(meth)acryl-

25 oxy-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropyl-2)-5-perfluoralkyl-ben-
zol und ihre Verwendung auf dem Dentalgebiet werden in der
US 4 356 296 beschrieben. Durch die Trifluormethylgruppen
werden die Carbinole acidifiziert und die daraus herge-
stellten Carbinolester zeichnen sich durch eine vermin-
30 derte Hydrolysenbeständigkeit aus. Dadurch ist ihre Ver-
wendbarkeit als Dentalmonomere eingeschränkt.

Weiterhin ist die Verwendung von 1,1,5-Trihydro-octa-
fluoro-pentyl-methacrylat in Zahnfüllmassen in J. Dent.

35 Res. 58, 1181 - 1186 (1979) beschrieben.

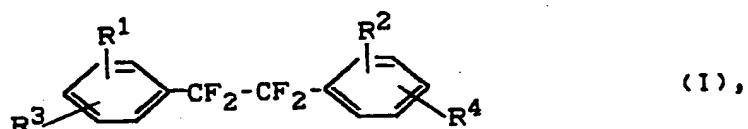
0201031

- 2 -

5 Monomere dieses Typs liefern Dentalmaterialien mit unzureichenden mechanischen Eigenschaften.

Es wurden neue (Meth)-Acrylsäureester der Formel

10



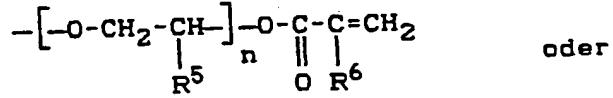
15 in der

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und

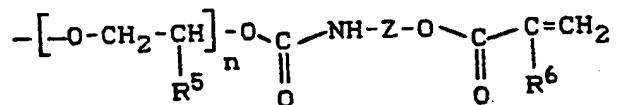
20 Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C₁- bis C₄-Alkylrest bedeuten und

R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für die Gruppe

25



30



stehen, wobei

35

Le A 23 769

5 R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und ein

Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten,

10 Z eine geradkettige oder verzweigte C₂- bis C₈-
Alkylenkette bedeutet und

n Werte von 1 bis 4 bedeutet,

15 gefunden.

Die neuen (Meth)-Acrylsäureester sind farblos, schwer-
flüchtig und ergeben nach Polymerisation transparente
Kunststoffe.

20 Sie lassen sich besonders gut in Abdichtungsmitteln, Kleb-
stoffen und Dentalmaterialien, wie Zahnfüllmassen und Be-
schichtungsmitteln, verwenden. Die so erhaltenen Materi-
alien zeichnen sich durch eine große Widerstandsfähigkeit
gegenüber physikalischer und chemischer Beanspruchung aus.

25 Besonders hervorzuheben sind die günstigen Oberflächen-
eigenschaften und geringe Wasseraufnahme der mit den neuen
(Meth)-Acrylsäureestern erhaltenen Polymerisate.

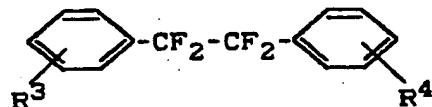
30 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können die Substitu-
enten im allgemeinen folgende Bedeutung haben.

Ein C₁- bis C₄-Alkylrest bedeutet im allgemeinen ein ge-
radkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest. Bei-
spielsweise seien Methyl, Ethyl, Propyl, iso- Propyl,
35 Butyl und iso-Butyl genannt. Bevorzugt wird der Methyl-
rest.

5 Ein C_2 - bis C_8 -Alkylenkette bedeutet im allgemeinen eine geradkettige oder verzweigte zweibindige Kohlenwasserstoffkette. Beispielsweise seien Ethylen, Propylen, iso-Propylen, Butylen, iso-Butylen, Pentylen, iso-Pentylen, Hexylen, iso-Hexylen, Heptylen, iso-Heptylen, Octylen und
10 iso-Octylen genannt.

Bevorzugte (Meth)-Acrylsäureester sind Verbindungen der Formel

15



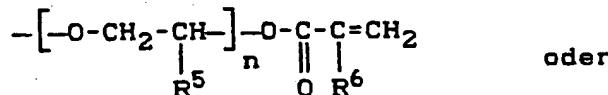
II

20

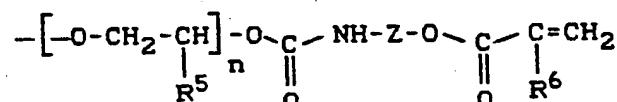
in der

R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und für die Gruppen

25



30



stehen, wobei

35

5 R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten,

Z eine geradkettige oder verzweigte C_2 - bis C_8 -Alkylenkette bedeutet und

10

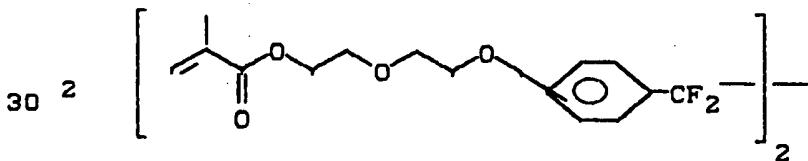
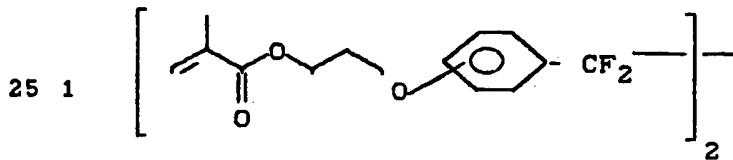
n Werte von 1 bis 4 bedeutet.

Die Substituenten R^3 und R^4 können bevorzugt in 3,3'- oder 3,4'- oder 4,4'-Stellung im 1,2-Diphenyl-tetrafluorethan 15 stehen. Insbesondere bevorzugt werden Verbindungen mit R^3 und R^4 in 4,4'-Stellung.

Beispielsweise seien die folgenden (Meth)-Acrylsäureester genannt:

20

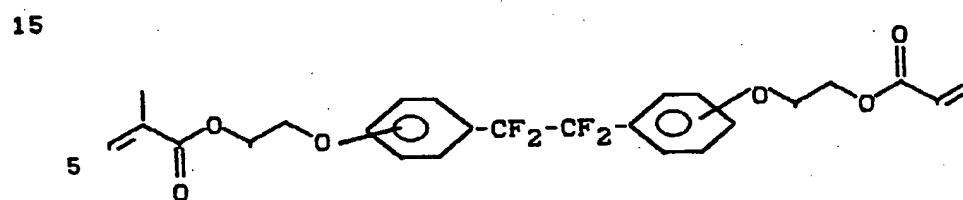
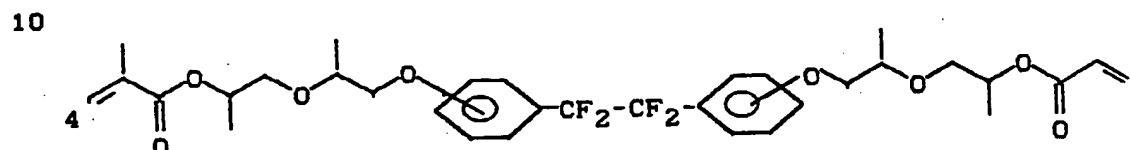
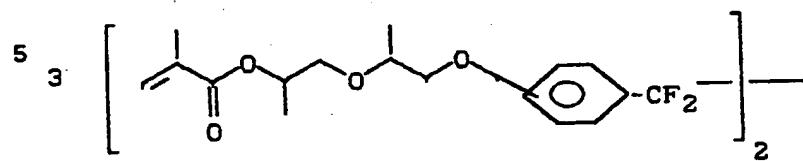
Tabelle 1



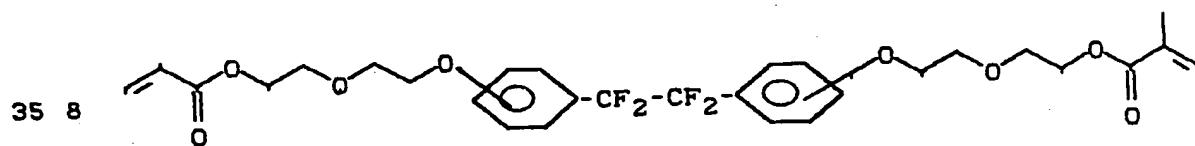
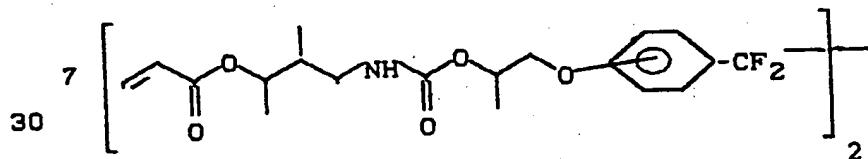
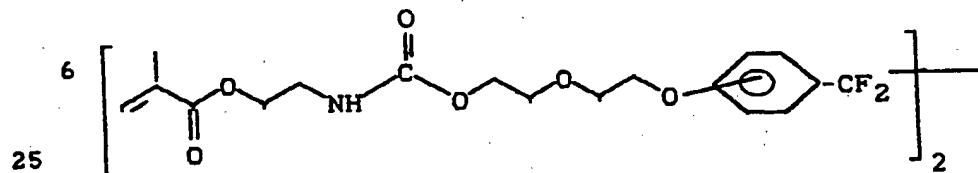
35

0201031

- 6 -



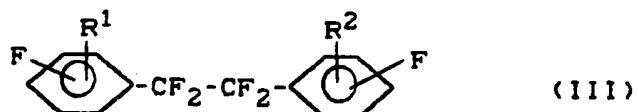
20



Le A 23 769

5 Es wurde auch ein Verfahren zur Herstellung der neuen (Meth)-Acryl-säureester gefunden. Das Herstellungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein 1,2-Bis-(fluorphenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan der Formel

10



15 in der

20 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest bedeuten,

25

mit α,ω -Dihydroxy-Verbindungen der Formel



25

in der

n Werte von 1 bis 4 und

30

R^5 Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

35 in Gegenwart einer starken Base vererhert und das Reaktionsprodukt mit (Meth)acrylsäure und/oder seinen reaktiven Derivaten verestert oder mit Isocyanatoalkyl-(meth)-acrylaten umsetzt.

5 Verbindungen der Formel III sind beispielsweise gemäß L.M. Yagupolskii, V.I. Troitskaya, Zh. Obshch. Khim. 35. (9), 1620 (1965) bzw. J. Gen. Chem. U.S.S.R. 35, 1616 bis 1623 (1965) zugänglich.

10 α, ω -Dihydroxyverbindungen können beispielsweise Ethylen-glykol, Propylenglykol, Diethylenglykol oder Triethylen-glykol sein.

15 Reaktive Derivate der (Meth)-acrylsäure sind beispielsweise die Säurehalogenide, bevorzugt die Chloride und Ester, bevorzugt Ester niederer Alkohole.

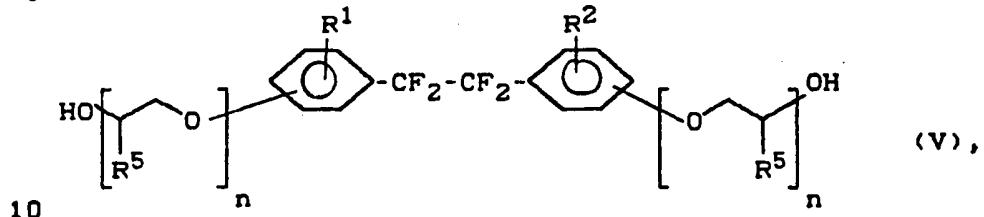
20 Die Oxyalkylierung der Verbindungen III mit den oben beschriebenen α, ω -Dihydroxyverbindungen wird in Gegenwart starker Basen im Temperaturbereich von 50 bis 180°C, bevorzugt 100 bis 160°C, durchgeführt.

25 Starke Basen können erfindungsgemäß einen PK_B -Wert von kleiner als 3, bevorzugt kleiner als 2, insbesondere bevorzugt kleiner als 0, haben. Beispielsweise seien Kalium-tert.-butylat, Natrium- und Kaliumisopropylat genannt.

30 Die Produkte werden beispielsweise isoliert, indem man die Reaktionsmischung auf Eiswasser gibt und die ausgefallenen Kristalle absaugt oder bei flüssigen Produkten mit einem wasserunlöslichen Lösungsmittel extrahiert.

35 Die durch die Oxyalkylierung erhaltenen Zwischenprodukte haben die allgemeine Formel

5



10

in der

15 R^1 und R^2 die oben erwähnte Bedeutung haben,

R^5 Wasserstoff oder eine Methylgruppe und

n Werte von 1 bis 4 bedeutet.

20

Die Anzahl der angelagerten Oxyalkylen-Einheiten (n) ist in weiten Grenzen variabel.

Bevorzugt kann n die Werte 1 oder 2 annehmen.

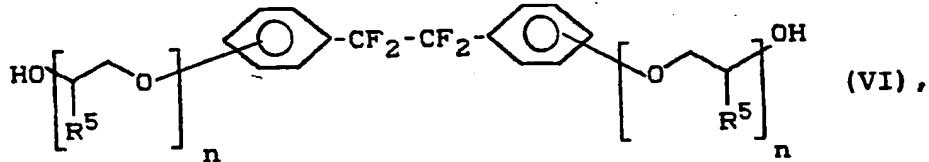
25

Als besonders vorteilhaft erweisen sich Hydroxylverbindungen der Formel

30

35

5



10

in der

n Werte von 1 bis 4 annimmt und

15

R⁴ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet.

Die erfindungsgemäßen (Meth)Acrylsäureester (I) werden aus den Hydroxylverbindungen der Formel (V) durch Veresterung 20 beziehungsweise durch Umsetzung mit Isocyanatoalkyl(meth)-acrylaten erhalten.

Zur Veresterung können (Meth)-Acrylsäure, (Meth)acrylsäurechlorid, (Meth)-Acrylsäureanhydrid oder (Meth)Acrylsäureester niederer Alkohole eingesetzt werden. Die Veresterung erfolgt vorzugsweise mit (Meth)Acrylsäure in Anwesenheit eines sauren Katalysators, zum Beispiel p-Toluolsulfinsäure, Schwefelsäure oder Ionenaustauschern in der H⁰-Form in einem Lösungsmittel, das mit Wasser nicht 30 mischbar ist, zum Beispiel Toluol, Chloroform, Xylol usw.

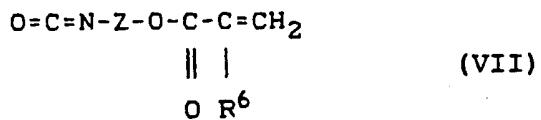
35

5 Die Veresterung kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden:

Die Hydroxylverbindung und ein Überschuß von (Meth)-Acrylsäure werden in einem Lösungsmittel suspendiert oder
 10 gelöst und mit dem sauren Katalysator sowie einem Polymerisations-Inhibitor versetzt. Das während der Veresterung gebildete Wasser wird durch azeotrope Destillation aus dem Gleichgewicht entfernt. Die Reaktion wird im allgemeinen im Temperaturbereich von 50°C bis etwa
 15 120°C (Siedepunkt des azeotropen Gemisches etwa 100°C) durchgeführt.

Geeignete Polymerisations-Inhibitoren sind beispielsweise 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methyl-phenol, Methylenblau und Hydrochinon in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%. Nach beendeter Veresterung wird nicht umgesetzte (Meth)-Acrylsäure durch Extraktion mit einer basischen wäßrigen Lösung entfernt. Der Inhibitor wird beispielsweise durch Zusatz von Adsorbentien abgetrennt. Die erfindungsgemäßen
 25 Reaktionsprodukte werden durch Abdestillieren der Lösungsmittel isoliert.

Zur Umsetzung der Hydroxylverbindungen gemäß Formel V mit Isocyanatoalkyl-(Meth)-Acrylaten eignen sich vorzugsweise
 30 Isocyanate der Formel:



35

5 wobei

z eine geradkettige oder verzweigte C₂- bis C₈-Alkylenkette und

10 R⁶ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten.
Geeignete Isocyanatoalkyl(meth)acrylate sind 2-Isocyanatoethylmethacrylat, 2-Isocyanatopropylmethacrylat und 1,2-Dimethyl-3-isocyanatopropylacrylat.

15 Die Umsetzung zum Urethan erfolgt vorzugsweise unter Wasserausschluß in einem inerten Lösungsmittel. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind: Chloroform, Tetrahydrofuran, Dioxan, Methylchlorid, Toluol und Acetonitril. Bevorzugte Lösungsmittel sind Chloroform, Tetrahydrofuran und Acetonitril.

20 Die Umsetzung wird im allgemeinen im Temperaturbereich von 20 bis 100°C, vorzugsweise 30 bis 70°C durchgeführt. Zur Beschleunigung der Umsetzung werden vorzugsweise zinnhaltige Katalysatoren wie Dibutylzinndilaurat oder Zinn(II)-octoat verwendet. Andere geeignete Katalysatoren sind Verbindungen mit tert. Aminogruppen und Titanverbindungen. Im allgemeinen wird der Katalysator in einer Menge von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktanden, eingesetzt.

25 Die Umsetzung zum Urethan wird im allgemeinen in Gegenwart von 0,01 bis 0,2 Gew.-% eines Polymerisations-Inhibitors, beispielsweise 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methylphenol bei 35

5 Normaldruck durchgeführt. Es ist aber auch möglich, das erfindungsgemäße Verfahren bei einem Unter- oder Überdruck durchzuführen.

10 Die Reaktion kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden:

15 Ein Isocyanatoalkyl(meth)acrylat (VII) und eine Hydroxylverbindung (V) werden in dem Lösungsmittel gelöst oder suspendiert und unter Röhren mit dem Katalysator versetzt.

20 Nach Zugabe des Polymerisations-Inhibitors wird die Reaktionslösung auf eine Temperatur zwischen 20 und 100°C erwärmt.

25 20 Der zeitliche Verlauf der Umsetzung kann beispielsweise durch Messung der IR-Spektren verfolgt werden. Nach vollständiger Umsetzung der Isocyanatgruppen werden die Reaktionsprodukte durch Entfernen des Lösungsmittels isoliert. Eine vorherige Reinigung mit Hilfe von Adsorbentien, beispielsweise Aktivkohle, Bleicherde, Kieselgel oder 30 Aluminiumoxid ist möglich.

35 Für die Anwendung als Monomere für Zahnpulpausfüllmassen oder Beschichtungsmittel (Zahnlacke) im Dentalbereich können die erfindungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureester der Formel I mit an sich bekannten Monomeren gemischt werden, um beispielsweise die Viskosität dem Verwendungszweck anzupassen. Viskositäten im Bereich von 60 bis 10000 mPas sind dabei bevorzugt. Dies ist dadurch erreichbar, daß man den

5 erfundungsgemäß Monomeren gegebenenfalls ein Comonomer niedrigerer Viskosität als Reaktivverdünner zumischt. Die erfundungsgemäß Verbindungen werden in der Mischung mit Comonomeren mit einem Anteil von ca. 30 bis ca. 90 Gew.-% eingesetzt, wobei ein Anteil von 50 bis 90 Gew.-%
10 besonders bevorzugt ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es ebenfalls möglich, Mischungen verschiedener erfundungsgemäß (Meth)-Acrylsäureester einzusetzen.

15 Es ist auch möglich, Monomermischungen einzusetzen, die mehrere Comonomere als Reaktivverdünner enthalten.

Beispielsweise seien die folgenden Comonomere genannt:
20

Triethylenglycoldimethacrylat, Tetraethylenglycoldimethacrylat, 1,12-Dodecandioldimethacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, Diethylenglycoldimethacrylat, (Meth)acrylsäureester ethoxylierter oder propoxylierter hydroxylgruppenhaltiger Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-Derivate (vgl. DE-OS 2 931 925 und 2 931 926). Insbesondere werden Comonomere bevorzugt, die bei 13 mbar einen Siedepunkt über 100°C besitzen.

30 Die erfundungsgemäß (Meth)-Acrylsäureester lassen sich, gegebenenfalls in Mischung mit dem genannten Monomeren, mit an sich bekannten Methoden aushärten (G. M. Brauer, H. Argentar, Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 212, S 359-371 (1983)). Für die sogenannte Redoxpolymerisation ist ein
35 System aus einer peroxidischen Verbindung und einem

5 Reduktionsmittel, beispielsweise auf Basis tertiärer aromatischer Amine, geeignet, wobei die peroxidhaltige und aminhaltige Monomermischung bis zur Verwendung getrennt gelagert werden müssen, um eine vorzeitige Polymerisation zu verhindern.

10

Beispiele für geeignete Peroxide sind:

Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid und Di-Chlorbenzoylperoxid.

15

Als tertiäre aromatische Amine seien beispielsweise N,N-Dimethyl-p-toluidin, Bis-(2-hydroxyethyl)-p-toluidin, Bis(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylanilin und das in der DE-PS 2 759 239 beschriebene N-Methyl-N-(2-Methylcarbamoyloxypropyl)-3,5-dimethylanilin genannt.

20

Die Konzentration des Peroxids bzw. des Amins werden vorteilhaft so gewählt, daß sie 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Monomermischung 25 betragen.

Die erfindungsgemäßen Monomeren können auch durch Bestrahlung mit UV-Licht oder sichtbarem Licht (beispielsweise im Wellenlängenbereich von 230 bis 650 nm) zur Polymerisation gebracht werden.

30 Es handelt sich dabei um ein Einkomponentensystem. Der Vorteil gegenüber redoxhärtenden Zweikomponentensystemen besteht darin, daß die Aushärtung der Monomermischung 35

5

nicht durch Inhomogenitäten beeinträchtigt wird, die beim Redoxsystem durch unzureichende Durchmischung der beiden Komponenten verursacht werden können.

10 Als Initiatoren für die photoinitierte Polymerisation eignen sich beispielsweise Benzil, Benzildimethylketal, Benzoinmonoalkylether, Benzophenon, p-Methoxybenzophenon, Fluoren, Thioxanthon, Phenanthrenchinon und 2,3-Bornandion (Campherchinon), gegebenenfalls in Gegenwart von 15 synergistisch wirkenden Photoaktivatoren, wie N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, Triethanolamin, 4-N,N-Dimethylaminobenzolsulfonsäurebisallylamid. Die Durchführung des Photopolymerisationsverfahrens ist beispielsweise in der DE-PS 3 135 115 beschrieben.

20

Neben den oben beschriebenen Initiatoren können den erfundungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureestern an sich für diesen Einsatzzweck bekannte Lichtschutzmittel und Polymerisations-Inhibitoren zugesetzt werden.

25

Das Lichtschutzmittel und der Polymerisations-Inhibitor werden im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 0,50 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Monomermischung eingesetzt. Die Monomermischungen können 30 ohne Zusatz von Füllstoffen als Beschichtungsmittel (Zahnfarbe) eingesetzt werden.

Bei der Verwendung als Zahnfüllmassen setzt man den erhaltenen Monomermischungen im allgemeinen Füllstoffe zu. Um 35

5 einen hohen Füllgrad erreichen zu können, sind Monomer-
mischungen, die eine Viskosität im Bereich von 60 bis
10000 mPas besitzen, besonders vorteilhaft. Den die erfin-
dungsgemäßen Verbindungen der Formel I enthaltenden Mono-
mermischungen können vorzugsweise anorganische Füllstoffe
10 zugemischt werden. Beispielsweise seien Bergkristall,
Quarzit, Kristobalit, Quarzglas, hochdisperse Kieselsäure,
Aluminiumoxid und Glaskeramiken, beispielsweise Lanthan
und Zirkon enthaltende Glaskeramiken (DE-OS 23 47 591)
genannt.

15

Die anorganischen Füllstoffe werden zur Verbesserung des
Verbundes zur Polymermatrix des Polymethacrylats vorzugs-
weise mit einem Haftvermittler vorbehandelt. Die Haftver-
mittlung kann beispielsweise durch eine Behandlung mit
20 Organosiliciumverbindungen erreicht werden (Plueddemann,
Progress in Organic coatings, 11, 297 bis 308 (1983)).
Bevorzugt wird 3-Methacryloyloxypropyl-trimethoxysilan
eingesetzt.

25

Die Füllstoffe für die erfindungsgemäßen Zahnfüllmassen
weisen im allgemeinen einen mittleren Teilchendurchmesser
von 0,01 bis 100 µm, vorzugsweise von 0,05 bis 50 µm auf,
besonders bevorzugt 0,05 bis 5 µm. Es kann auch vorteil-
haft sein, mehrere Füllstoffe nebeneinander einzusetzen,
30 die einen voneinander verschiedenen Teilchendurchmesser
besitzen.

35

5 Der Anteil der erfindungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureester in den Füllmassen beträgt im allgemeinen 5 bis 85 Gew.-%, bezogen auf die Füllmasse.

10 Der Füllstoffanteil in den Zahnfüllmassen beträgt im allgemeinen 5 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 80 Gew.-%.

15 Für die Herstellung der Zahnfüllmassen werden die Komponenten unter Verwendung von an sich bekannten Knetmaschinen verarbeitet.

20

25

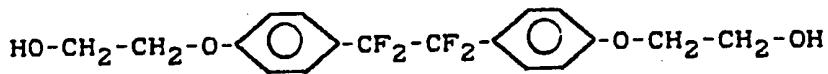
30

35

5 HerstellungsbeispieleBeispiel 1

A) Herstellung von 1,2-Bis[4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl]-
 10 1,1,2,2-tetrafluorethan

15



20

25

700 ml Ethylen glykol und 65 g 1,2-Bis(4-Fluorphenyl)-
 1,1,2,2-tetrafluorethan* werden in einem Rührkolben
 auf 110°C erhitzt. Man gibt 57 g Kalium-tert.-butylat
 portionsweise zu und röhrt anschließend 7 Stunden bei
 150°C. Der Ansatz wird abgekühlt, auf 4 l Eiswasser
 gegossen und mit einem Homogenisator (Ultraturax)
 durchmischt. Die ausgefallenen Kristalle werden abge-
 saugt, nochmal mit 2 l Wasser verrührt, wieder abge-
 saugt, getrocknet und aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 39 g

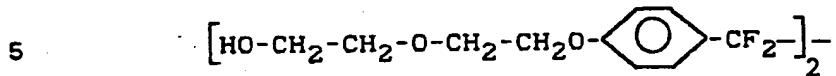
Schmelzpunkt: 124-127°C

30

Das ¹-H-NMR-Spektrum beweist die oben angegebene
 Struktur.

35

B) Herstellung von 1,2-Bis[4-(2-Hydroxyethoxyethoxy)-
 phenyl]-1,1,2,2-tetrafluorethan



700 ml Diethylen glykol und 65 g 1,2-Bis(4-Fluor-phenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan* werden in einem
10 Rührkolben auf 130°C erhitzt und 57 g Kalium-tert.-butylat portionsweise zugegeben. Anschließend wird auf 150°C erhitzt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Der Ansatz wird abgekühlt, auf 4 l Eiswasser gegeben und mit einem Homogenisator
15 (Ultraturax) durchmischt, bis Kristalle ausfallen. Der Niederschlag wird abgesaugt, nochmal mit 3 l Wasser verrührt, mit Salzsäure sauer gestellt, wieder abgesaugt, getrocknet und aus Toluol umkristallisiert.
20 Ausbeute: 70 g
Schmelzpunkt: 94-95°C
Das integrierte ¹H-NMR-Spektrum bestätigt die oben angegebene Struktur
* Chem. Abstr. Reg. NO [4100-99-6]

25 Beispiel 2 (4,4'-Isomer der Verbindung 1 aus Tabelle 1)

Herstellung von
1,2-Bis-[4-(2-Methacryloyloxy-ethoxy)-phenyl]-1,1,-
30 2,2-tetrafluorethan

37,4 g (0,1 mol) 1,2-Bis[4-(2-Hydroxy-ethoxy)phenyl]-1,1,2,2,-tetrafluorethan
25,8 g (0,3 mol) Methacrylsäure
35 1 g p-Toluolsulfonsäure und
0,3 g Methylenblau

5 werden in 100 ml Toluol suspendiert. Bei 110°C wird durch azeotrope Destillation das Wasser ausgekreist, wobei durch die Suspension Luft geleitet wurde. Nach beendeter Wasserabscheidung wird mit Bleicherde ausgerührt, abgesaugt und das Filtrat mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert. Die organische Phase wird mit Zellstoffmehl verührt und abgesaugt. Anschließend wird mit Natriumchlorid-Lösung neutral gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

15

Ausbeute: 39,3 g (77 %)

Schmelzpunkt: 84 bis 85°C

GC-Analyse: 97 %

20 Beispiel 3 (4,4'-Isomer der Verbindung 2 aus Tabelle 1)

Herstellung von 1,2-Bis-[4-(2-Methacryloyloxy-ethoxyethoxy)phenyl]1,1,2,2-tetrafluorethan

25 46,2 g (0,1 mol) 1,2-Bis-[4-(2-Hydroxy-ethoxyethoxy)-phenyl]1,1,2,2-tetrafluorethan
25,8 g (0,3 mol) Methacrylsäure
1 g p-Toluolsulfonsäure und
0,3 g Methylenblau werden in
30 150 ml Toluol suspendiert.

Unter Einleiten von Luft wird während 24 Stunden das Reaktionswasser kontinuierlich ausgekreist. Nach beendeter Reaktion wird mit Bleicherde ausgerührt, abgesaugt und das
35

5 Filtrat mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert.
Die organische Phase wird mit Zellstoffmehl verrührt und abgesaugt. Anschließend wird mit Natriumchlorid-Lösung neutral gewaschen. Die Toluolphase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

10

Ausbeute: 53,5 g (89,5 %)

Schmelzpunkt: 64 bis 66°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 1,95 ($-\text{CH}_3$, 6H), 4,5 - 3,7 ($-\text{CH}_2-$, 16H), 5,5 - 5,65 und 6,2 - 6,05

15

$=\text{CH}_2$, 4H), 6,75 - 7,5 (1,4-di-substituierter Phenylrest, 8H)

Beispiel 4 (4,4'-Isomer der Verbindung 6 aus Tabelle 1)

20 Herstellung von 1,2-Bis[4-(2-Methacryloyloxyethylcarbamoyloxyethoxyethoxy)phenyl]-1,1,2,2-tetrafluorethan

4,62 g (10 mmol) 1,2-Bis-[4-(2-Hydroxyethoxyethoxy)phenyl]-1,1,2,2-tetrafluorethan werden in

25 30 ml Chloroform gelöst.

0,03 g Zinn(II)octoat und 0,003 g 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methylphenol werden zugegeben. Langsam werden 3,1 g (20 mmol) 2-Isocyanatoethylmethacrylat bei Raumtemperatur 30 zugetropft. Nach beendeter Zugabe des Isocyanats wird die Reaktionsmischung bei 50°C gerührt, bis die IR-Absorption der NCO-Bande bei 2200 cm^{-1} verschwunden ist (etwa 5 Stunden Reaktionszeit). Das Produkt wird durch Entfernen des

35

5 Lösungsmittels im Vakuum isoliert. Das Urethan ist eine farblose, viskose Flüssigkeit, die beim Abkühlen unter 10°C nach mehreren Tagen kristallin wird.

Ausbeute: 7,6 g (98,4 %)

10 Die erwartete Struktur wurde durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt.

Beispiel 5 (4,4'-Isomer der Verbindung 8 aus Tabelle 1)

15 Herstellung von 1,2-[4-(2-Methacryloyloxyethoxyethoxy)-4'-(2-acryloyloxyethoxyethoxy)]-diphenyl-1,1,2,2-tetrafluorethan

20 46,2 g (0,1 mol) 1,2-Bis-[4-(2-Hydroxyethoxyethoxy)-phenyl]-1,1,2,2-tetrafluorethan
12,9 g (0,15 mol) Methacrylsäure
10,8 g (0,15 mol) Acrylsäure
1 g p-Toluolsulfonsäure und
0,3 g Methylenblau

25 werden in 250 ml Toluol suspendiert und 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

30 Die Reaktion und die Aufarbeitung werden analog zu Beispiel 3 geführt. Das Monomer ist nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels eine farblose, viskose Flüssigkeit.

35 Ausbeute: 51,7 g

5 Anwendungsbeispiele:

Beispiel 6

Herstellung von Beschichtungs-Lösungen

10

a) redoxhärtendes System

In einer Lösung aus dem in Beispiel 5 genannten Monomer (80 Gew.-Teile) und Triethylenglycoldimethacrylat

15 (20 Gew.-Teile) werden 2,00 Gew.-% Di-Benzoylperoxid und 0,04 Gew.-% 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methylphenol gelöst.

In einer zweiten, kein Peroxid enthaltenden, sonst aber gleich zusammengesetzten Mischung werden 2,2 Gew.-%

20 N-Methyl-N-(2-Methylcarbamoyloxy-propyl)-3,5-dimethyl-anilin gelöst.

Eine Mischung aus gleichen Teilen der beiden zuvor beschriebenen Lösungen härtet in 2 bis 3 Minuten aus.

25

b) lichthärtendes System

In einer Monomermischung aus 80 Gew.-Teilen Monomer aus Beispiel 5 und 20 Gew.-Teilen Triethylenglycoldimeth-

30 acrylat werden 0,5 Gew.-% 4-N,N-Dimethylaminobenzolsulfonsäure-bis-allylamid, 0,125 Gew.-% Benzildimethylketal, 0,2 Gew.-% Bicyclo[2,2,1]-1,7,7-trimethyl-heptan-2,3-dion (2,3-Bornandion) und 0,04 Gew.-% 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methylphenol gelöst.

35

5 Beim Belichten mit einer Dentallampe härtet die Flüssigkeit aus (Belichtungszeit 40 Sekunden).

Beispiel 7

10 Beispiel 6 wurde unter Verwendung des Monomers aus Beispiel 4 wiederholt.

Die ausgehärteten Beschichtungslösungen aus Beispielen 6 und 7 sind transparent und weisen eine hohe Härte auf.

15

Beispiel 8

Herstellung einer redoxhärtenden Dentalmasse

20 Aminpaste: In einer Monomer-Mischung von 80 Gewichtsteilen der erfundungsgemäßen Verbindung aus Beispiel 5 und 20 Gewichtsteilen Triethylenglycoldimethacrylat werden 2,2 Gew.-% N-Methyl-N-(2-Methylcarbamoyloxypropyl)-3,5-dimethylanilin und 0,04 Gew.-% des Polymerisations-Inhibitors aus Beispiel 6 gelöst. 5 g dieser Lösung werden mit 15 g einer handelsüblichen Glaskeramik mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 4 μm , die mit 3-Methacryloyloxypropyl-trimethoxysilan silanisiert 30 wurde, zu einer Paste verarbeitet.

35

5 Peroxid-

paste:

10

In einer Mischung von 80 Gewichtsteilen der erfindungsgemäßen Verbindung aus Beispiel 5 und 20 Gewichtsteilen Triethylenglycoldimethacrylat werden 2,0 Gew.-% Dibenzoylperoxid gelöst. 5 g dieser Lösung werden mit 15 g einer handelsüblichen Glaskeramik mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 4 μm , die mit 3-Methacryloyloxypropyl-trimethoxysilan silanisiert wurde, zu einer Paste verarbeitet.

15

Eine Mischung von gleichen Teilen Aminpaste und Peroxid-paste härtet innerhalb von 2 bis 3 Minuten aus.

Beispiel 9

20

Herstellung eines lichthärtenden Zahnfüllungsmaterials

25

In einer Mischung aus 80 Gewichtsteilen Monomer aus Beispiel 5 und 20 Gewichtsteilen Triethylenglycoldimethacrylat werden 0,2 Gew.-% 2,3-Bornandion, 0,125 Gew.-% Benzildimethylketal, 0,5 Gew.-% 4-N,N-Dimethylamino-benzolsulfonsäure-bis-allylamid und 0,04 Gew.-% 2,6-Di-tert.-Butyl-4-Methylphenol gelöst.

30

5 g dieser Lösung werden mit 15 g des in Beispiel 8 beschriebenen Füllstoffs zu einer Paste verarbeitet (75 % Füllstoffgehalt).

35

Die Aushärtung erfolgt durch Belichtung mit einer Dental-lampe. Bei einer Belichtungszeit von 40 Sekunden beträgt die Aushärtungstiefe 6,1 mm.

5 Beispiel 10

Beispiel 9 wurde unter Verwendung von Verbindung aus Beispiel 4 wiederholt.

10 Beispiel 11

Messung von Festkörperoberflächenspannungen

An dem ausgehärteten Beschichtungsmittel aus dem Beispiel 15 6 wurden Messungen der Oberflächenspannung durchgeführt. Mittels eines Video- Systems wurde das dynamische Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten auf den Festkörperoberflächen bestimmt. Die Oberflächenspannungen wurden aus den Anfangsrandwinkeln von 5 Prüfflüssigkeiten berechnet. Die 20 Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

25

30

35

Tabelle 2
 Messung der Festkörperoberflächenspannungen
Le A 23 769

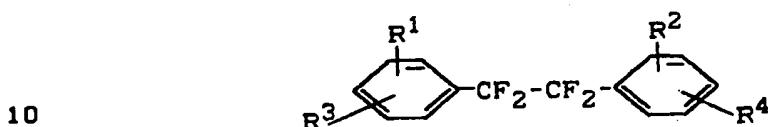
Monomer	Verhältnis Monomer zu TEGDMA ^{A)}	Gesamt [mN/m]	unpolarer Anteil [mN/m]	polarer Anteil [mN/m]	polarer Anteil [%]
Verbindung 8	80:20	37,3	31,3	6,0	16,1
Vergleich B)	70:30	42,2	28,7	13,5	32,0

A) TEGDMA = Triethylenglycoldimethacrylat

B) Bisphenol A-diglycidyl-dimethacrylat (Bis-GMA) /TEGDMA

5 Patentansprüche:

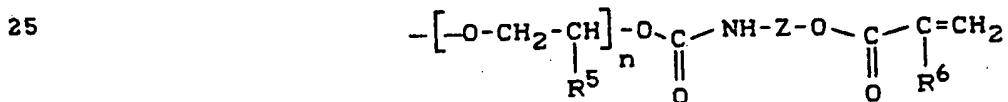
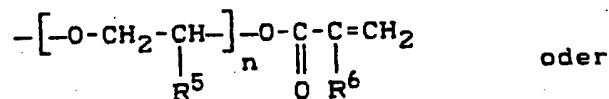
1. (Meth)-Acrylsäureester der Formel



in der

v R¹ und R² gleich oder verschieden sind und

15

Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C₁-
bis C₄-Alkylrest bedeuten und20 R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für die
Gruppe

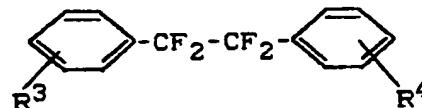
stehen, wobei

30 R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und ein
Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten,
Z eine geradkettige oder verzweigte C₂- bis C₈-Alky-
lenkette bedeutet und
n Werte von 1 bis 4 bedeutet.

35

5 2. (Meth)-Acrylsäureester nach Anspruch 1 der Formel

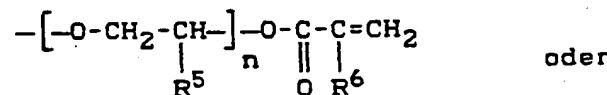
10



in der

15 R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und für die Gruppen

20



25

stehen, wobei

R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten,

30

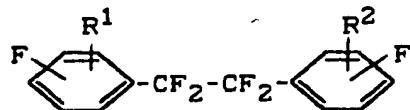
Z eine geradkettige oder verzweigte C_2 - bis C_8 -Alkylkette bedeutet und

n Werte von 1 bis 4 bedeutet.

35

5 3. Verfahren zur Herstellung von (Meth)-Acrylsäureestern dadurch gekennzeichnet, daß man ein 1,2-Bis-(fluorophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan der Formel

10



15

in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest bedeuten,

20

mit α, ω -Dihydroxy-Verbindungen der Formel



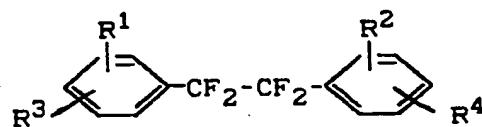
25 30

in der R^5 Wasserstoff oder Methyl bedeutet und n Werte von 1 bis 4 bedeutet, vererhert und das Reaktionsprodukt mit (Meth)-Acrylsäure und/oder seinen reaktiven Derivaten verestert oder mit Isocyanatoalkyl(meth)-acrylaten umsetzt.

4. Polymerisat aus (Meth)-Acrylsäureestern der Formel

35

5



in der

10

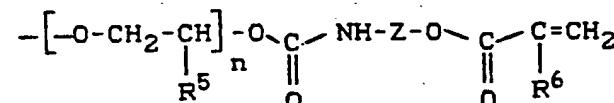
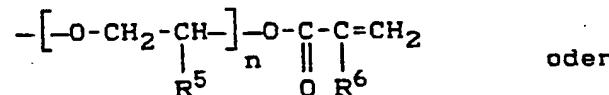
R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und

Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C_1 -
bis C_4 -Alkylrest bedeuten und

15

R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und für die
Gruppe

20



25

stehen, wobei

R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind,

30

Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

35

Z eine geradkettige oder verzweigte C_2 - bis
 C_8 - Alkylenkette bedeutet und

35

n Werte von 1 bis 4 bedeutet.

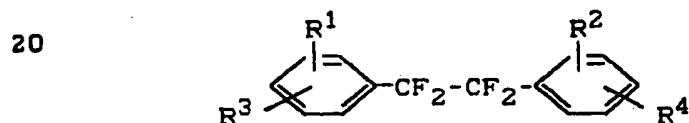
5

5. Verwendung von (Meth)-Acrylsäureestern nach Anspruch
1 im Dentalbereich.

10 6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
daß die (Meth)-Acrylsäureester in Zahnfüllmassen
eingesetzt werden.

15 7. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
daß die (Meth)-Acrylsäureester in Beschichtungs-
mitteln für Zähne eingesetzt werden.

8. Zahnfüllmassen, dadurch gekennzeichnet, daß sie
(Meth)-Acrylsäureester der Formel

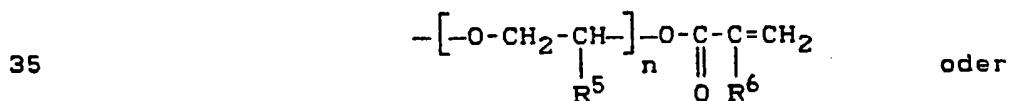


in der

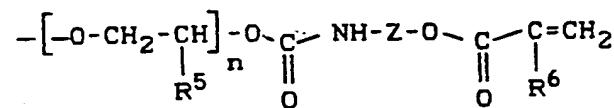
25 R¹ und R² gleich oder verschieden sind und

Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C₁-
bis C₄-Alkylrest bedeuten und

30 R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für die
Gruppe



5



10

stehen,

wobei

R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind,

Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

15

Z eine geradkettige oder verzweigte C_2 - bis C_8 - Alkylenkette bedeutet und

20 n Werte von 1 bis 4 bedeutet,

enthalten.

25

30

35

THIS PAGE BLANK (USPTO)